

0005515066

WPI ACC NO: 1991-118504/199117

Copolymerisate(s) of perfluoroalkyl(meth)-acrylate(s) and ester(s) - useful in rendering textile materials, leather and paper hydrophobic and oleophobic

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: KORTMANN M; KORTMANN W; PIEJKO K; PIEJKO K E; RENNER G; RENNER G F; ROETTGER J; ROTTGER J

Patent Family (7 patents, 8 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
DE 3934543	A	19910418	DE 3934543	A	19891017	199117 B
EP 423565	A	19910424	EP 1990119140	A	19901005	199117 E
<b>JP 3153716</b>	<b>A</b>	19910701	JP 1990273493	A	19901015	199132 E
US 5173547	A	19921222	US 1990592033	A	19901002	199302 E
EP 423565	B1	19940824	EP 1990119140	A	19901005	199433 E
DE 59006895	G	19940929	DE 59006895	A	19901005	199438 E
			EP 1990119140	A	19901005	
JP 2901738	B2	19990607	JP 1990273493	A	19901015	199928 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3934543 A 19891017

#### Alerting Abstract DE A

(Graft) copolymerisates (I) of perfluoroalkyl(meth)acrylates and esters of formulae (I) and (II) are claimed. R, R1 and R2 = H or CH<sub>3</sub>; p = 2-6; q = 2-200; x and y = 3-30.

Also claimed is a process for rendering textile materials, leather and paper hydrophobic and oleophobic using (I).

The perfluoroalkyl(meth)acrylates are of formulae: (III), (IV) or (V), R = H or CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = H or 1-6C alkyl; m = 1-4; n = 6-12. (I) also contain

building blocks of other olefinic unsaturated copolymerisable monomers. The grafting bases are melamine polycondensates. The wt. ratio of esters (I) or (II) to perfluoroalkyl(meth)acrylates is 1:1.5-6.

ADVANTAGE - The use of (I) results in improved oleophobic and hydrophobic properties without requiring an increase in the perfluoro components which can lead to agglutination and hardening. @ (9pp Dwg.No.0/0)@

#### Equivalent Alerting Abstract US A

New (graft) copolymers of perfluoroalkyl (meth)acrylates and esters of formula (I) CH<sub>2</sub>=CR-CO<sub>2</sub>-CH(R<sub>1</sub>)-CH(R<sub>2</sub>)-O-(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>q</sub>H or (II) CH<sub>2</sub>=CR-CO<sub>2</sub>-CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>2</sub>-O-(CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>y</sub>-H are claimed. R, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are H or Me; p is 2-6; q is 2-200; and x, y are 3-30.

Pref., the perfluoroalkyl (meth)acrylates are of the formulae C<sub>n</sub>F(2n+1)-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-CR=CH<sub>2</sub>, C<sub>n</sub>F(2N+1)-SO<sub>2</sub>-NR<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHR-O<sub>2</sub>C-CR=CH<sub>2</sub> or C<sub>n</sub>F(2n+1)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O<sub>2</sub>C-CR=CH<sub>2</sub> where R is H or Me; R<sub>3</sub> is H or 1-6C alkyl; m is 1-4; and n is 6-12. Pref., the grafting base are melamine polycondensates.

USE/ADVANTAGE - Used for finishing textile materials, leather and paper esp. oleophobic finishing or textiles with simultaneous hydrophobic finishing. The esters prevent sticking and hardening of the material.

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-153716

⑬ Int. Cl. 5

C 08 F 220/24  
220/28

識別記号

MMT  
MML

府内整理番号

8620-4J  
8620-4J  
8723-4L

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

D 21 H 1/34

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

E\*

⑮ 発明の名称 バーフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレート共重合体  
またはグラフト共重合体

⑯ 特願 平2-273493

⑰ 出願 平2(1990)10月15日

優先権主張 ⑯ 1989年10月17日 ⑯ 西ドイツ(DE) ⑯ P3934543.2

⑲ 発明者 ユツタ・レツトガー ドイツ連邦共和国デ-5000ケルン80・アンドレアス-グリ  
フイウス-シュトラーセ 20

⑲ 発明者 ピルフリート・コルト ドイツ連邦共和国デ-5992ナツハロツト-ビブリングベル  
マン 27

⑲ 出願人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)  
ゲゼルシヤフト

⑳ 代理人 弁理士 小田島 平吉  
最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

バーフルオロアルキルアクリレートまたは  
メタクリレート共重合体またはグラフト共  
重合体

但し式中 R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は互いに独立に水素

またはメチルを表し、

pは2~6、

qは2~200、

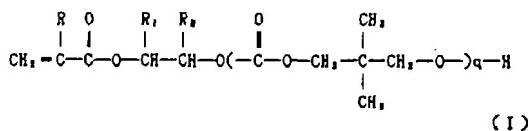
xおよびyは3~30である、

のエステルとから成ることを特徴とするの共重合  
体およびグラフト共重合体。

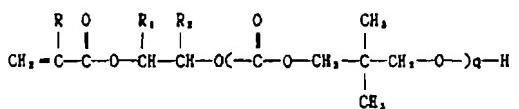
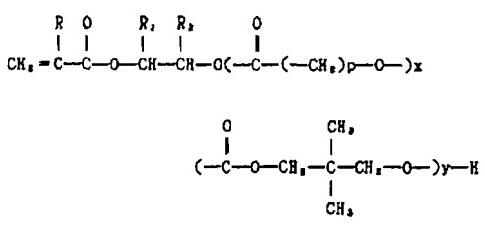
2. 特許請求の範囲 第1項記載の共重合体およ  
びグラフト共重合体を使用することを特徴とする  
繊物材料、レザーおよび紙に撥水仕上げおよび撥  
油仕上げを行う方法。

## 3. 発明の詳細な説明

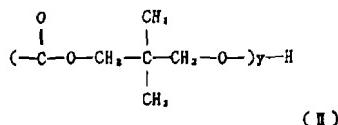
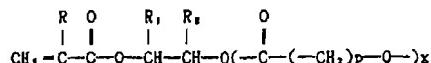
本発明はバーフルオロアルキルアクリレートま  
たはメタクリレートと、一般式(I)または(II)



又は



又は



但し式中 R、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は互いに独立に水素

またはメチルを表し、

pは2~6、

qは2~200、

xおよびyは3~30である、

のエステルとから成ることを特徴とするの共重合体およびグラフト共重合体、その製造法、並びにこれを繊物材料、レザーおよび紙の仕上げに使用する方法に関する。

バーフルオロアルキル(メタ)アクリレートは好ましくは一般式



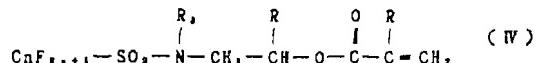
一般式(I)のエステルは例えばドイツ特許第3,723,164号およびヨーロッパ特許第299,305号に記載されている。

一般式(II)のエステルは例えば米国特許第3,379,693号に記載されている。

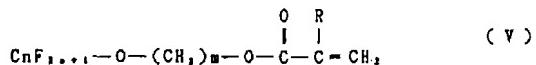
共重合单量体(III)~(V)、これから製造される重合体および繊物の撥油性および撥水性仕上げに該重合体を使用する方法は公知であり、特に米国特許第3,403,122号、同第3,847,657号、同第3,816,053号および同第3,916,183号に記載されている。

バーフルオロアルキル共重合体の製造に用いる共重合单量体としてアルキル(メタ)アクリレートを使用すること、およびこれらの共重合体を繊物の仕上剤として使用することも公知であり、例えば米国特許第2,803,815号および同第3,062,765号に記載されている。

これらのバーフルオロアルキル共重合体を使用して撥油性/撥水性を改善することは、共重合体分散物中のフッ素含有成分を増加させることによってのみ達成することができる。しかしこのよう



及び



を有する化合物である。ここで

Rは水素またはメチル、

R<sub>1</sub>はHまたはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、

nは1~4、

mは6~12である。

式(I)のエステルの中でRが水素またはメチル、

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=水素、q=8~30のものが好適である。

式(II)のエステルの中ではR=水素またはメチル、

R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=水素、p=5で、

x=y=5または

x=y=10またはx=7.5、y=7.5または

x=15、y=10

の組み合わせをもつものが好適である。

な利点が得られる反面、これらの生成物で処理した繊物の風合に悪影響を与えるような硬化および接着性の増加などの欠点が生じる。

また極性をもった共重合单量体をバーフルオロアルキル共重合体の製造に使用できることも公知である。例えば米国特許第4,557,837号にはバーフルオロアルキル(メタ)アクリレートと、共重合体をメタノール中に可溶化する効果をもつ極性共重合单量体とを共重合させることによりメタノールに可溶な特殊のバーフルオロアルキル重合体を合成する方法が記載されている。このような共重合单量体の例にはグリコール、例えばエチレングリコールまたはトリエチレングリコールでエステル化させたアクリル酸エスチルまたはメタクリル酸エスチルがある。これらのバーフルオロアルキルアクリレート共重合体は繊物の撥油性仕上げには適しているが、同時に撥水性を与えるのには適していない。

従って本発明の目的は撥油性および撥水性を同時に賦与しあかも上記の欠点を生じることのない

極めて効果的な仕上げ剤組成物を提供することである。

本発明においては驚くべきことには、エステル(I)および(II)を使用して製造された本発明の共重合体は同時に撥油性および撥水性を与えるのに極めて適していることが見出だされた。さらに撥油性、特に撥水性の改善はエステル(I)および(II)を共重合単量体として使用することだけで得ることができる。これに対し一般式(I)または(II)のエステルを使用しないで製造されたフッ素含有共重合体はラテックス中のフッ素含量を増加させなければ同様な効果を得ることはできない。

このような特殊な性質をもった共重合体はエステル(I)または(II)およびバーフルオロアルキル(メタ)アクリレート(III)～(V)を他のオレフィン型不飽和共重合可能単量体と共に重合させることにより得ることができる。このようなオレフィン型不飽和共重合可能単量体は例えば最高65重量%の量で共重合させることができる。該共重合単量体の例としてはステレン、アクリロニトリル、即

合物がある。これは例えばメチロールアミノトリジン、そのエーテル化物またはエステル化物をカルボン酸および1級または2級アミンと組重合させて得ることができる。これは例えばドイツ特許第956,990号に記載されている。

本発明の共重合体中の共重合単量体(I)または(II)対バーフルオロアルキル単量体(III)、(IV)および/または(V)の好適な重量比は1:1.5～8、特に1:2.5～4.5である。

本発明の共重合体中の単量体の割合はエステル(I)および(II)が5～35重量%、好ましくは8～20重量%、バーフルオロアルキル単量体(III)、(IV)および/または(V)が15～85重量%、好ましくは25～55重量%、他のオレフィン型不飽和共重合可能単量体が0～65重量%、好ましくは35～60重量%である。

本発明の共重合体は溶液、分散液または乳化液中でつくることができる。共重合の際例えば米国特許第3,062,765号記載のような補助溶媒を使用することが有利である。さらに水と混合しない溶

媒ビニル、並びに炭素数最大22の脂肪族アルコールから誘導されるアクリル酸およびメタクリル酸のエステルがある。該アルコールの例としてはn-ブタノール、イソブタノール、並びにエチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、ベヘニルおよびオレイルアルコールがある。

ガラス転移温度、従ってフィルム生成傾向およびフィルム生成温度は例えばこれらの単量体を共重合させることにより所望の方法で影響を与えることができる。

本発明の共重合体は公知のグラフト基質を使用して上記共重合単量体から製造されるグラフト共重合体の形であることもできる。

水性乳化液中でバーフルオロアルキル(メタ)アクリレートを使用するグラフト共重合の方法は公知であり、例えばドイツ特許第3,407,361号および同第3,407,362号に記載されている。

水性分散物の形の撥水性重合体がグラフト基質として特に適している。

このようなグラフト基質の例にはメラミン樹脂

媒、例えば酢酸エチルまたはクロロフルオロ炭化水素を使用することができる。重合は酸素または空気を排除して、即ち不活性ガス下で行うことが有利である。補助溶媒を使用する場合には、重合終了時に蒸留により補助溶媒を除去する必要がある。

フリー・ラジカルを発生する公知反応開始剤または反応開始系、例えば過酸化物、脂肪族アゾ化合物または賦化還元系を使用して共重合を開始させる。一般に反応開始剤対単量体の比は0.2～0.4:100、好ましくは0.3～0.35:100に選ぶことが有利である。

重合温度は特定の反応開始剤に依存する。一般に40～110℃の温度で重合を行う。特殊な賦化還元系を使用すると25℃においても重合を行うことができる。

本発明の共重合体の製造法の特に好適な具体化例においては、水性分散液または乳化液中で重合を行う。この方法では助剤として分散剤または乳化剤を使用する。

分散剤としてはポリビニルアルコールまたはセルロース誘導体、例えばセルロースエステルまたはセルロースエーテルが好適である。

乳化剤としては非イオン性、陽イオン性または陰イオン性の乳化剤を使用することができる。陰イオン性乳化剤と非イオン性乳化剤との混合物または陽イオン性乳化剤と非イオン性乳化剤との混合物を使用することが特に好ましい。

乳化剤の使用量は公知限度以内である。

非イオン性乳化剤の例としてはポリグリコールエーテル、例えばエチレンオキシド/プロピレンオキシド・ブロック重合体または共重合体、並びに脂肪族アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪酸アミドおよびソルビトールモノオレエートのアルコキシ化生成物、特にエトキシリ化生成物がある。陽イオン性乳化剤の例としては4級アンモニウムまたはビリジニウム塩、例えば塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムまたは塩化N,N,N-トリメチル-N-バーフルオロオクタンスルンアミドプロピルアンモニウムがある。

本発明の共重合体系を使用すれば天然および合成材料に対する撥油/撥水組み合わせ仕上げが可能である。本発明方法によりエステル(I)および(II)を使用すると、さらに通常のようにラテックス中のバーフルオロ化成分を増加させることなく撥油/撥水性を改善することができる。このことはこのような生成物で仕上げされた織物が粘着性を帯びたり硬化して、それに伴い風合に悪影響を及ぼすことが避けられることを意味する。

#### 実施例 1

##### (a) グラフト高質として使用できる接合体の製造

1.5モルのベヘニン酸を熔融し、1モルのメラミン-ヘキサメチロール-ベンタメチルエーテルおよび0.9モルのN-メチルジエタノールアミンを30分間に亘り同時に加える。この添加の間熔融物の温度を150°Cに保ち、さらに3時間この温度に保持する。

融点52°Cのパラフィンを少量熔融物に加える。

##### (b) 式(I)の単量体を使用するグラフト共重合体

本発明の共重合体は水性分散物の形で撥油仕上げおよび撥水仕上げに使用することが好ましい。

天然および合成の材料、例えばセルロースおよびその誘導体、ポリエステル、ポリアミドおよびポリアクリロニトリル材料、木材または網からつくられた織維、フィラメント、糸、ウエップ、並びに織物および繊物、特に綿は本発明の共重合体を使用して撥油仕上げおよび撥水仕上げを行い良好な結果を得ることができる。

綿の仕上げを行う場合、本発明の共重合体またはグラフト共重合体は水性分散物の形で、特にドイツ特許第3,307,420号記載のような有機セスキロキサンの水性コロイド状分散液と組み合わせ、必要に応じさらに他のファ素含有分散液と組み合わせて使用される。

仕上げは公知方法、例えば抽出仕上げまたはバッド仕上げ法で例えば室温~40°Cの間で行うか、或いは濃厚液処理または噴霧処理を行い次いで80~180°C、好ましくは120~150°Cで熱処理する方法により行われる。

#### 分散物の製造

50°Cで下記の溶液をつくった。

##### 溶液 1

脱イオン水	780.0重量部
10個のエチレンオキシド単位を含むエポキシリ化されたノニルフェノール	4.54重量部
塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム	1.8重量部

##### 溶液 2

酢酸エチル	300重量部
N-メチル-N-バーフルオロオクタンスルフォンアミドエチルメタクリレート	57.5重量部
ステアリルメタクリレート	29.5重量部
酢酸ビニル	23.8重量部
式(I)においてq=15, R=H, RI=R2=Hの单量体	20.0重量部

##### 溶液 3

過ビヴァリン酸- <i>t</i> -ブチル	0.656重量部
過酸化ジラウリル	0.925重量部
酢酸エチル	5重量部

溶液1および2を50℃で乳化する。得られた乳化液を、攪拌機、還流冷却器および内部温度計を備えた反応器に導入し、30℃に冷却する。溶液3を最高30℃において攪拌しながら加え、1時間に亘り温度を30℃から50℃に上昇させ、さらに1時間かけて50℃から70℃に上げる。

次に反応混合物を70℃で2時間保つ。次の2時間の間温度を70~80℃に保ち、この間さらに蒸溜器を付加して酢酸エチルを蒸溜し去り、さらに1時間この混合物を80℃で攪拌する。

固体分含量：15.0%

固体中のフッ素含量：19.6%

平均粒径：236nm (光散乱法による)

#### 実施例 2

##### 式(1)の単量体を使用しないグラフト共重合体分散液の製造

下記の溶液を50℃でつくった。

溶液1： 実施例 1bと同じ。

溶液2： 実施例 1bと同じであるが、単量体なし。

下記の溶液は30℃でつくった。

イソブツルメタクリレート 316.8重量部

##### 溶液3

過ビガリジン酸-*t*-ブチル 3.6重量部

酢酸エチル 3.6重量部

溶液1および2から混合液をつくり、これを50℃で5回乳化した。得られた乳化液を攪拌機、還流冷却器および内部温度計を備えた反応器に導入する。この混合液をさらに30分間50~80において攪拌し、次に30分間60~70℃において攪拌し、次いで70℃に2時間保つ。得られた混合物を約78℃において3時間還流下において反応させる。固体分29.7%の予備ラテックスが得られた。

##### 第2段階：グラフト共重合体分散液の製造

下記の溶液を室温でつくった。

##### 溶液1

第1段階で得られた予備ラテックス

268.0重量部

10モルのエチレンオキシドを含むエポキシル化されたノニルフェノール 4.1重量部

塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム

##### 溶液3： 実施例 1bと同じ。

次にこの溶液を実施例 1bの方法で反応させる。

固体分含量：13.0%

固体中のフッ素含量：21.3%

平均粒径：221nm (光散乱法による)

#### 実施例 3

##### 式(1)の単量体を使用したグラフト共重合体分散液の製造

第1段階：予備ラテックスの製造

下記の溶液を室温でつくった。

##### 溶液1

脱イオン水	1323重量部
20個のエチレンオキシド単位を含むエポキシル化されたノニルフェノール	19.2重量部
塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム	
	12.6重量部

##### 溶液2

酢酸エチル	231.6重量部
コハク酸ジエチル	38.4重量部
ステアリルメタクリレート	316.8重量部

イソブツルメタクリレート 4.16重量部

脱イオン水 498.0重量部

溶液2	
酢酸エチル	332.1重量部
N-メチル-N-バーフルオロオクタンスルフォンアミドエチルメタクリレート	38.6重量部
ステアリルメタクリレート	11.3重量部
酢酸ビニル	18.4重量部
式(1)においてq=15, R-H, R1-R2-Hの単量体	
	12.0重量部

##### 溶液3

過酸化ジタクリル 0.815重量部

酢酸エチル 5重量部

過ビガリジン酸-*t*-ブチル 0.238重量部

溶液1および2と一緒にし、50℃で均質化する。得られた乳化液を、攪拌機、還流冷却器および内部温度計を備えた反応器に導入し、30℃に冷却する。溶液3を攪拌しながら加え、1時間に亘り温度を30℃~40℃で攪拌する。

次に反応混合物を60~70℃に加熱し、この温度

範囲で1時間30分間反応させる。次いで温度を70～80℃に上げ、この間さらに蒸溜器を付加して酢酸エチルを3時間に亘って蒸溜する。さらに3時間この混合物を83～85℃で攪拌する。

固体分含量：19.8%

固体中のフッ素含量：11.7%

平均粒径：352nm (光散乱法による)

#### 実施例 4

##### 式(II)の単量体を使用するグラフト共重合体分散物の製造

40℃で下記の溶液をつくった。

##### 溶液 1

脱イオン水	800重量部
12個のエチレンオキシド単位を含むエポキシル化されたラウリルアルコール	5重量部
塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム	7.5重量部

##### 溶液 2

酢酸エチル	300重量部
N-メチル-N-バーフルオロオクタンスルファン	

固体分含量：15.8%

固体中のフッ素含量：13.5%

平均粒径：237nm (光散乱法による)

#### 実施例 5

##### 式(I)の単量体を使用するグラフト共重合体分散物の製造

40℃で下記の溶液をつくった。

溶液 1：実施例4と同じ。

溶液 2：実施例4と同じであるが、式(II)の化合物の代わりにR1、R2、R3=H、q=30の式(I)の化合物を用いた。

溶液 3：実施例4と同じ。

実施例4と同様にして溶液を反応させる。

固体分含量：15.4%

固体中のフッ素含量：13.5%

平均粒径：240nm (光散乱法による)

#### 実施例 6

##### 式(II)の単量体を用いないグラフト共重合体分散物の製造

40℃で下記の溶液をつくった。

アミドエチルメタクリレート	41.1重量部
ステアリルメタクリレート	20.5重量部
ベヘニルアクリレート	20.5重量部
イソブチルメタクリレート	28.45重量部
ブチルアクリレート	28.45重量部
式(II)においてR1=R2=H、R=CH <sub>3</sub> 、y=z=10の单量体	7.5重量部

##### 溶液 3

過ビヴァリン酸- <i>t</i> -ブチル	1.5重量部
過酸化ジラウリル	1.5重量部
酢酸エチル	2.0重量部
溶液1および2を乳化する。得られた乳化液を、	
攪拌機、遮流冷却器および内部温度計を備えた反応器に導入し、溶液3を40℃において攪拌しながら加え、30分間に亘り温度を70℃に上昇させる。反応混合物をこの温度において2時間反応させ、次いで70～80℃に加熱し、さらに2時間この温度範囲に保ち、この間さらに蒸溜器を付加して酢酸エチルを蒸溜し去る。さらに1時間この混合物を80℃で攪拌する。	

溶液1：実施例4と同じ。

溶液2：実施例4と同じであるが、式(II)の単量体は使用しない。

溶液3：実施例4と同じ。

実施例4と同様にして溶液を反応させる。

固体分含量：14.9%

固体中のフッ素含量：14.8%

平均粒径：492nm (光散乱法による)

#### 実施例 7

##### 本発明の共重合体を使用する例

実施例4の方法で水性分散物をつくった。この分散物15重量部を他のフッ素含有分散物〔アサヒガラス(Asahi Glass)社製AG800〕15重量部およびドイツ特許第3,307,420号記載のような有機セスキシロキサンの水性コロイド状懸濁液70重量部と混合する。

この混合物の2.5%水性希釈液をポリアミドの被膜(残留水分30%、バイル重量500g/m<sup>2</sup>のタフト化した製品)に、上記混合物がバイル重量に達し重量%の割合で被膜上に残るように塗布する(噴

界盤布法による)。

次いで試験を125~150°Cで5~15分間乾燥し、縮合を行わせ、温度23°C、相対湿度65%で24時間試験の耐候試験を行い、技術的な使用試験を行った。結果を第1表に示す。

実施例1b、2、3、5および6でつくった分散液を同様に使用した。得られた技術的な結果を同様に第1表に示す。

三一書

実例	脂油性(%)	吸水性(%)
1b	5	70/30~60/40
2	4~5	80/20~70/30
3	5	60/40~50/50
4	6	20/80
5	5~6	20/80
6	5	40/60~30/70

(1) AATCC試験法118による(4よりも5のほうが多い)。

(2) イソプロパノール水溶液に対する安定性(水  
ノイソプロパノール=40/60は50/50よりも良  
い)。

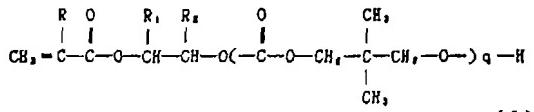
第1表の技術的な結果はポリアミド繊維をベースにした織物の履油仕上げおよび履水仕上げに実施例1b～6の共重合体を使用した結果を示している。

式(1)または(11)の单量体を使用しないでつく

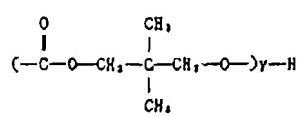
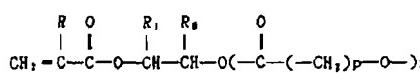
った共重合体（実施例2および6）と比較すると、このような単量体を使用して共重合させた場合（実施例1b、3、40および5）には脱油作用および脱水作用に著しい改善が得られることが判る。本発明の共重合体分散液で仕上げした繊維の汚れ耐性も改善され、品質向上の要求に合致している。

本発明の主な特徴及び想標は次の通りである。

1. パーフルオロアルキルアクリレートまたはメタクリレートと、一般式(I)または(II)

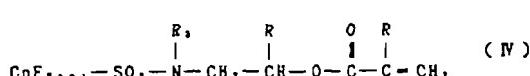
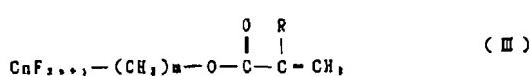


又 は

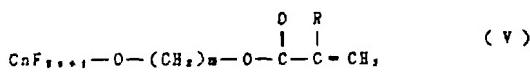


但し式中  $R$ 、 $R_1$  および  $R_2$  は互いに独立に水素  
またはメチルを表し、  
 $p$  は 2～6、  
 $q$  は 2～200、  
 $x$  および  $y$  は 3～30 である。

のエヌカルとの共重合体およびグラフト共重合体。  
2. パーフルオロアルキル(メタ)アクリレ  
トは式



又は



但し式中Rは水素またはメチルを意味し、  
R<sub>1</sub>は日没たるC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-アルキルを示す。

■は1~4、

□は6~12を表す、

に対応する上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体。

3. さらに他のオレフィン型不飽和共重合可能单量体の単位を含んでいる上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体。

4. グラフト基質がメラミン縮合体である上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体。

5. エステル(Ⅰ)または(Ⅱ)対バーフルオロアルキル(メタ)アクリレートの重量比が1:1.5~6である上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体。

6. エステル(Ⅰ)または(Ⅱ)の含量が5~35重量%、バーフルオロアルキル(メタ)アクリレートの含量が15~65重量%、他のオレフィン型不飽和单量体の含量が0~65重量%である上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体。

7. 上記第1~6項記載の共重合体およびグラフト共重合体を使用する織物材料、レザーおよび紙

に撥水仕上げおよび撥油仕上げを行う方法。

8. 上記第1項記載の共重合体またはグラフト共重合体と他のファ素含有共重合体分散液とを組み合わせて使用する上記第7項記載の方法。

9. 上記第1~6項記載の共重合体またはグラフト共重合体と有機セスキシリコサンの水性オロイド状懸濁液とを組み合わせ、必要に応じ他のファ素含有共重合体分散液と組み合わせて使用する上記第7項記載の方法。

特許出願人 バイエル・アクチエンゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平吉



#### 第1頁の続き

⑥Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号
C 08 F 299/02	MRR	7445-4J
D 06 M 15/277		9048-4L
D 21 H 19/20		
// C 09 K 3/18	104	8318-4H
⑦発明者 カルルーエルビン・ビージュ		ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシユグラート バツハ 2.ウンターシヤイダーべーク 7ア-
⑦発明者 ゲルト・フリードリッヒ・レナー		ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・アンドレアス・グリ フィウス・シユトラーセ 22